

УДК 538.971:538.975

## ЭМИССИЯ ДИМЕРОВ СО СВОБОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ НАГРЕТОЙ ВОДЫ

А. А. Бочкарев, В. И. Полякова

Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия  
E-mail: aboch@ngs.ru

С использованием энергии связи молекул воды упрощенным методом Монте-Карло вычислена скорость эмиссии димеров воды со свободной поверхности и с твердой смачиваемой поверхности в различных случаях. Значение энергии взаимодействия молекул воды, полученное численно из условий равновесия свободной поверхности воды с паром в диапазоне температур  $298 \div 438$  К, соответствует координационному числу для жидкой фазы воды, равному 4,956, и близко к справочному значению. Результаты расчетов показали, что при увеличении температуры воды свободная поверхность воды и смачиваемые твердые поверхности становятся источниками свободных димеров воды. При температуре, равной 438 К, доля димеров в общем потоке молекул воды от ее поверхности достигает 1 %. Установлено, что в режиме пленочного кипения с уменьшением степени насыщения пара скорость эмиссии димеров уменьшается. Указаны два механизма эмиссии.

Ключевые слова: модель сорбции Ленгмюра, сорбция водяного пара, эмиссия димеров, многослойная адсорбция, конденсация, пленочное кипение.

Ранее была исследована эмиссия димеров с поверхности подложки, на которой происходят адсорбция и конденсация паров воды и серебра как по отдельности [1], так и в смеси [2]. Показано, что в отличие от молекулярных потоков при испарении эмиссия димеров оказывает влияние на процесс взаимодействия паровой среды с подложкой. В связи с этим возникает вопрос: какую роль играет эмиссия димеров в таких важных процессах, как испарение массивов воды, пузырьковое и пленочное кипение? Получение ответа на этот вопрос является целью данной работы.

**Модель.** Физическая модель взаимодействия паровой среды с поверхностью (сорбция, нуклеация, конденсация и испарение) и алгоритмы вычислений наиболее подробно описаны в работе [3]. Подложка с заданной решеткой вакансий адсорбции размером  $70 \times 70$  подвергается бомбардировке молекулами паровой среды. Попадая в случайные вакансии адсорбции, молекулы пара мгновенно аккомодируются по температуре, закрепляются в них, имея энергию адсорбции и формируя адсорбат. Молекулы адсорбата могут мигрировать по подложке, случайно преодолевая энергетические барьеры активации поверхностной диффузии под действием флуктуаций термических колебаний решетки. Возможна также стохастическая десорбция молекул в паровую среду. В случае если в процессе миграции молекулы встречаются на подложке с другими молекулами, поверхностная диффузия и десорбция вычисляются с учетом наличия дополнительных связей с ними. Стохастическая вероятность событий миграции или десорбции определяется как величина, обратная времени их

ожидания:

$$\tau = \nu^{-1} \exp(-\varepsilon/(kT)). \quad (1)$$

Здесь  $\nu \approx 10^{13} \div 10^{14} \text{ с}^{-1}$  — частота колебаний кристаллической решетки;  $\varepsilon$  — энергия связи рассматриваемой частицы с подложкой и соседними частицами в данный момент времени.

Алгоритм расчетов по описываемой модели состоит в последовательном численном анализе событий во всех вакансиях адсорбции с временным шагом, соответствующим минимальным промежуткам времени между событиями. Регистрация всех событий дает информацию, которую невозможно получить, используя экспериментальные или аналитические методы.

Более детальную картину гетерогенных процессов, происходящих на подложках, можно получить с помощью методов молекулярной динамики, в которых взаимодействие атомов, в том числе с атомами подложки, рассчитывается с использованием межатомных потенциалов взаимодействия. Однако для реализации такого подхода требуются значительные вычислительные мощности, но даже в этом случае необходимо использовать кинетические модели, ускоряющие процесс вычислений. Характерным примером являются расчеты, проведенные в [4].

При исследовании димеров молекул, которые могут возникнуть в адсорбате, применяется тот же подход, что и при изучении одиночных молекул. Вследствие флуктуаций кристаллической решетки конденсата димеры могут мигрировать по вакансиям адсорбции как целое либо десорбироваться в паровую среду. При расчете вероятности этих событий используется их коллективная связь с поверхностью подложки или конденсата.

Описанная выше модель применялась ранее при исследовании таких процессов, как формирование нанодисперсных композитов при конденсации смеси паров двух различных веществ [5], стимулированная адсорбция и капиллярная конденсация [6], образование слоев сгущений Гиббса и формирование микрошероховатости свободной поверхности и их зависимость от интенсивности массообмена [7, 8], рост столбчатых и нитевидных кристаллов [9]. С помощью этой модели объяснены наблюдаемые в экспериментах явления: аномалии адсорбции на поверхностях с микрошероховатостью [10], диффузионное взаимодействие ступеней роста и изменение монослойных островков на плоской подложке в процессах вакуумного осаждения [11, 12]. При использовании рассматриваемой модели взаимодействия паровой среды с поверхностью для описания молекулярных процессов, происходящих на поверхности жидкости, вызывают сомнения стабильная упорядоченность вакансий адсорбции и отсутствие обмена молекул адсорбата с молекулами внутренних слоев жидкости. Поэтому получаемые результаты не могут быть интерпретированы как количественные. Однако, как показала практика использования модели, несмотря на ее простоту, учет различных стохастических событий, происходящих с большим количеством частиц, в целом дает правильное статистическое описание.

При численной реализации модели необходимо определить энергии адсорбции молекул с подложкой и энергии связи молекул между собой. Энергию адсорбции молекул с подложкой можно вычислить с помощью гипотезы Юнга [13], сформулированной для тройной точки межфазных границ пар — жидкость — твердое тело. В [14] показано, что гипотеза Юнга справедлива и для наноразмерных островков адсорбата на подложке:

$$\varepsilon_S/\varepsilon_1 = (1 + \cos \varphi)/2. \quad (2)$$

Здесь  $\varepsilon_S, \varepsilon_1$  — энергии связи молекул адсорбата с подложкой и между собой;  $\varphi$  — угол смачивания. Энергии связи молекул адсорбата между собой вычисляются с использованием справочного значения скрытой теплоты испарения  $\lambda$  и координационного числа укладки молекул конденсата  $K_n$ :

$$\varepsilon_1 = 2\lambda/K_n. \quad (3)$$

Для воды в жидком состоянии, исследуемой в настоящей работе, точное значение координационного числа отсутствует. Можно использовать оценку  $K_n \simeq 5$ . Значения  $K_n$  и  $\varepsilon_1$  уточняются при вычислении в реперных условиях равновесия пара с конденсатом.

**Координационное число укладки молекул в жидкой фазе воды.** Степень насыщения  $S = 1$ , вычисляемая как равенство потоков молекул, падающих на подложку с конденсатом и испаряющихся с нее, определяет равновесие пара с невозмущенной поверхностью конденсата при заданной температуре. Однако в [11] показано, что такое равенство, соответствующее отсутствию интегрального массообмена на поверхности конденсации, выполняется не только при  $S = 1$ , но и в достаточно широком диапазоне  $S = 0,23 \div 1,88$ . Отсутствие конденсации в диапазоне значений степени насыщения  $S = 1,00 \div 1,88$  вызвано отсутствием условий для зарождения нового молекулярного слоя при этих значениях  $S$ , а отсутствие испарения при  $S = 0,23 \div 1,00$  объясняется невозможностью нуклеации сверхкритического островка вакансий адсорбции в верхнем слое конденсата. Таким образом, поскольку возможны ошибки аппроксимации кривой насыщения, используемой в расчетах, а также с учетом неточного определения  $\varepsilon_1$  возникает необходимость уточнения условий насыщения. В настоящей работе исследования эмиссии димеров проводились в широком диапазоне значений температуры, поэтому данная проблема была еще более актуальной.

С целью точного определения условий равновесия и значений  $K_n$  и  $\varepsilon_1$  проведены расчеты в диапазоне температур  $298 \div 438$  К при незначительной вариации  $K_n/2$ . Для трех молекулярных слоев воды, помещенных на подложку, при  $S = 1$  для каждого заданного значения  $K_n/2$  вычислялась динамика состояния адсорбата на поверхности. По зависимостям общего числа молекул на подложке от времени вычислялась средняя скорость интегрального массообмена (рис. 1). На рис. 1,а видно, что для каждого рассмотренного значения температуры имеется диапазон значений  $K_n/2$ , в котором скорость интегрального массообмена близка к нулю. Некоторые отклонения точек от нуля обусловлены стохастичностью процесса сорбции и наличием случайных ошибок при конечном времени счета. На левой границе диапазона имеет место увеличение скорости интегрального массообмена, что соответствует началу конденсации. На рис. 2 показана зависимость значений  $(K_n/2)_C$ , соответствующих началу конденсации, от температуры (кривая 1). На правой границе диапазона имеет место уменьшение скорости интегрального массообмена в сторону отрицательных значений, что означает начало испарения. Значения  $(K_n/2)_E$ , соответствующие началу испарения, показаны на рис. 2 (кривая 2). На рис. 1,б приведены соответствующие средние значения степени шероховатости поверхности конденсата. Степень шероховатости  $R$  вычислялась как сумма числа атомов и молекул  $R^+$  в атомных слоях, заполненных менее чем наполовину, и числа вакансий адсорбции  $R^-$  в атомных слоях, заполненных более чем наполовину, отнесенная к числу вакансий адсорбции на подложке [2]:

$$R = R^- + R^+, \quad R^- = \sum_{j=1}^l \frac{N_n - N^j}{N_n}, \quad R^+ = \sum_{j=n+1}^l \frac{N^j}{N_n}. \quad (4)$$

Для идеально гладкой поверхности конденсата  $R = R^- = R^+ = 0$ . В случае если слой конденсата рыхлый, значения этих величин увеличиваются.

На рис. 1,б видно, что при каждом значении температуры в указанных выше диапазонах степень шероховатости имеет меньшее значение. На границах диапазонов наблюдается увеличение степени шероховатости, свидетельствующее об увеличении скорости интегрального массообмена. Связь микрошероховатости со скоростью интегрального массообмена изучалась в работе [7].

Результаты вычислений, приведенные на рис. 1, не позволяют определить значение  $K_n/2$ , которое нужно выбрать для расчета  $\varepsilon_1$ . Ясно, что нулевое значение интегрально-

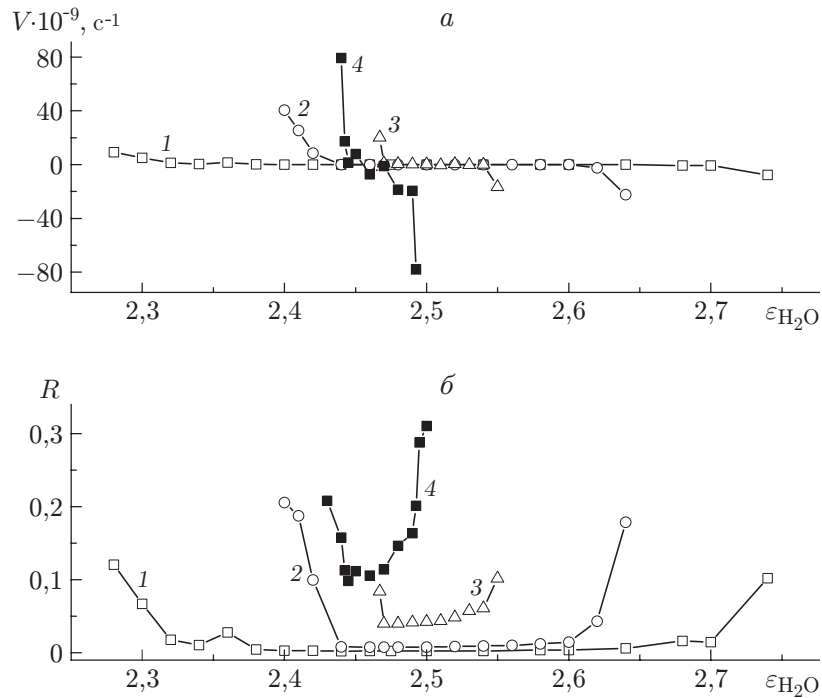


Рис. 1. Зависимости скорости испарения-конденсации (*a*) и степени шероховатости поверхности конденсата (*б*) от энергии связи молекул воды при различных значениях температуры:

1 —  $T = 298$  К, 2 —  $T = 338$  К, 3 —  $T = 398$  К, 4 —  $T = 438$  К

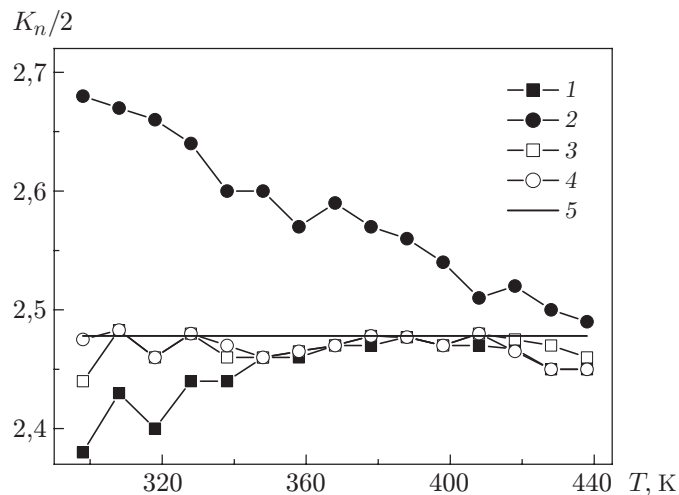


Рис. 2. Зависимость половины координационного числа воды от температуры для различных ситуаций на свободной поверхности воды:

1 — начало конденсации, 2 — начало испарения, 3 — достижение минимума степени шероховатости, 4 — отсутствие массообмена, 5 — равновесие при всех значениях температуры ( $S = 2,478$ )

го массообмена не соответствует состоянию равновесия. Из рис. 1,б следует, что степень шероховатости является более подходящим параметром. В соответствии с установленной в [7] линейной корреляцией скорости интегрального массообмена со степенью шероховатости можно считать, что условию равновесия соответствует условие минимума степени шероховатости. Значения  $(K_n/2)_R$ , соответствующие минимальным значениям степени шероховатости, показаны на рис. 2 (кривая 3).

Имеется другое предположение, согласно которому условию равновесия соответствует стабильность условной поверхности раздела фаз Гиббса [7], т. е. равенство  $R^- = R^+$  при любых значениях  $R^-$  и  $R^+$ . В данном случае, когда расчет начинается при трех молекулярных слоях на подложке, состоянию равновесия соответствует значение энергии связи  $\varepsilon_1$ , вычисляемое по формуле (3) с использованием значения  $K_n/2$ , при котором условная поверхность раздела фаз Гиббса находится на поверхности третьего, внешнего молекулярного слоя. Это условие выполняется, если число молекул адсорбата на поверхности третьего слоя равно числу вакансий в третьем слое. Вычисленные при этом условии значения  $(K_n/2)_G$  приведены на рис. 2 (кривая 4).

Анализ результатов, представленных на рис. 2, позволяет сделать следующие выводы.

При разработке модели сорбционных процессов появилась возможность вычисления значений координационного числа упаковки молекул в жидкой фазе воды с использованием справочных данных для скрытой теплоты парообразования и результатов расчетов условия равновесия свободной поверхности воды с паром. Эти значения можно использовать в расчетах по описанной модели.

Диапазоны значений координационных чисел, при использовании которых в вычислениях отсутствует интегральный массообмен, с увеличением температуры уменьшаются. Это означает, что значения степени перегрева воды, необходимой для послойного испарения, и значения степени пересыщения пара, необходимой для послойной конденсации водяного пара, с ростом температуры уменьшаются.

Поскольку температурные зависимости  $(K_n/2)_R$  и  $(K_n/2)_G$  различаются незначительно, для определения состояния равновесия могут быть использованы оба условия: минимум шероховатости и стабильность условной поверхности раздела фаз Гиббса.

Так как температурная зависимость  $(K_n/2)_G$ , определяющая начало конденсации, является немонотонной (кривая 1 на рис. 2), зависимости  $(K_n/2)_R$  и  $(K_n/2)_G$  от температуры также немонотонны. Поэтому в расчетах необходимо использовать значения координационного числа для соответствующей температуры. Однако для большинства приближенных расчетов можно выбрать оптимальное значение  $K_n/2 = 0,478$  (линия 5 на рис. 2), пригодное для расчетов во всем диапазоне значений температуры  $T = 298 \div 438$  К и обеспечивающее при  $S = 1$  состояние, близкое к равновесию. При этом значении  $K_n/2$  были проведены все остальные расчеты.

**Равновесие воды с паром.** Количество димеров молекул воды, эмитированных со свободной поверхности, находящейся в равновесии с паром, вычислялось в диапазоне температур  $T = 298 \div 438$  К. При каждом значении температуры в этом диапазоне на подложку помещались три монослоя конденсата воды, задавалось равновесное давление пара над конденсатом и проводился расчет процессов сорбции на поверхности конденсата. Расчет продолжался до тех пор, пока не было накоплено достаточное для статистической обработки количество эмитированных димеров. Для того чтобы сравнить результаты, полученные при различных значениях температуры, время расчета приводилось к величине  $3 \cdot 10^{-8}$  с. Результаты расчетов показаны на рис. 3 (кривая 1). Видно, что с увеличением температуры число эмитированных димеров воды монотонно увеличивается. Увеличение числа эмитированных димеров происходит прежде всего вследствие увеличения скорости массообмена между свободной поверхностью и паром в обоих направлениях. Кроме того,

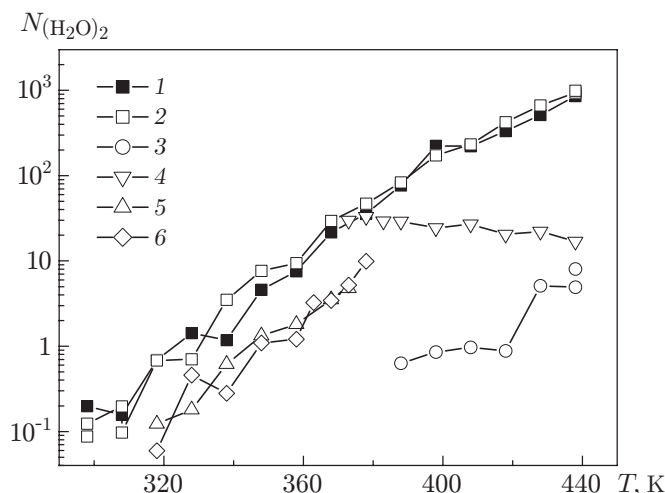


Рис. 3. Зависимость числа димеров воды, эмитированных в течение  $3 \cdot 10^{-8}$  с, от температуры:

1 — эмиссия со свободной поверхности воды в условиях равновесия с паром, 2 — эмиссия со смачиваемой твердой поверхности воды в условиях равновесия с паром, 3 — эмиссия с адсорбата на смачиваемой твердой поверхности воды в условиях равновесия с паром, 4 — эмиссия с твердой поверхности в случае пленочного кипения, 5 — эмиссия со свободной поверхности воды в сосуде с твердыми смачиваемыми стенками ( $S = 0,5$ ), 6 — эмиссия со свободной поверхности воды в вакууме

с повышением температуры уменьшается скрытая теплота испарения, а значит, и энергия связи между молекулами, вследствие чего уменьшается энергия связи димеров с конденсатом и увеличивается вероятность их отрыва от свободной поверхности. Однако на рис. 3 видно, что с увеличением температуры скорость эмиссии уменьшается (кривая 1). Это обусловлено тем, что с ростом температуры степень шероховатости поверхности конденсата увеличивается (см. рис. 1, б). Повышенная микрошероховатость обуславливает увеличение числа связей димеров с соседними димерами, а следовательно, уменьшение вероятности их десорбции в паровую среду.

В технологических процессах вода, как правило, нагревается в каких-либо сосудах. При температуре  $T > 373$  К равновесие свободной поверхности воды с паром может быть обеспечено только в замкнутом пространстве какого-либо сосуда. Поэтому представляет интерес исследование эмиссии димеров воды со стенок сосуда. Такой расчет проведен для полностью смачиваемой идеально гладкой поверхности стенок сосуда:  $\varepsilon_S = \varepsilon_1$ . Особенность этого расчета состоит в том, что на стенке сосуда с насыщенным паром образуется адсорбат молекул воды, частично покрывающий поверхность стенки, вследствие чего эмиссия димеров возможна как с поверхности стенки, так и с поверхности адсорбата на ней. При этом оба типа эмитированных димеров регистрировались в расчете отдельно (кривые 2, 3 на рис. 3). Видно, что количество димеров, эмитированных со стенок сосуда (кривая 2), практически совпадает с количеством димеров, эмитированных со свободной поверхности воды (кривая 1). Кривая 2 расположена немного выше кривой 1. Это объясняется тем, что степень шероховатости идеальной стенки даже при наличии адсорбата меньше степени шероховатости свободной поверхности. Количество димеров воды, эмитированных с поверхности адсорбата, возникающего на стенке сосуда (кривая 3), значительно меньше количества димеров, эмитированных с поверхности воды, и при  $T < 380$  К практически равно нулю.

**Пленочное кипение.** Упрощенная физическая модель пленочного кипения при атмосферном давлении состоит в следующем. Температура воды равна 373 К, температура стенки выше. Между поверхностью воды и стенкой имеется паровая прослойка. Давление пара в прослойке равно атмосферному, значение температуры пара находится между значениями температуры воды и стенки. В данной работе не рассматриваются подробно условия нестационарности паровой прослойки, свойства стенки. Возможность возникновения так называемого второго кризиса кипения также не рассматривается, поскольку, как показано в [15], он является случайным событием, инициируемым шероховатостью стенки, вибрацией или наличием неконтролируемых примесей в жидкости.

Поскольку количество димеров, эмитированных со свободной поверхности воды, находящейся в равновесии с паром, уже вычислено (точка на кривой 1 на рис. 3 при  $T = 373$  К), необходимо вычислить только число димеров, эмитированных с поверхности стенки. Результаты такого расчета показаны на рис. 3 (кривая 4). Видно, что с повышением температуры стенки имеет место монотонное уменьшение числа эмитированных димеров. Это можно объяснить тем, что с увеличением температуры стенки уменьшается количество адсорбата на ее поверхности, а значит, и вероятность формирования димеров, пригодных для десорбции.

**Испарение в ненасыщенную паровую среду.** Расчеты эмиссии димеров молекул воды в случае, когда ее свободная поверхность находится в атмосфере ненасыщенного пара, представляют интерес по двум причинам. Во-первых, такая эмиссия дает представление о составе водяного пара в различных практических случаях, когда осуществляется нагрев воды. Во-вторых, анализ результатов таких расчетов позволяет выявить влияние паровой среды на механизм эмиссии.

Результаты расчетов количества димеров воды, эмитированных со свободной поверхности, граничащей с паром, при степени насыщения  $S = 0,5$  показаны на рис. 3 (кривая 5). Видно, что кривая 5 практически эквидистантна кривой 1, однако количество эмитированных димеров меньше почти на порядок.

Поскольку при нарушении работы охлаждающих систем в вакуумных системах, а также при выбросе жидкостей из искусственных космических объектов возможно испарение жидкости в вакуум, необходимо исследовать эмиссию димеров, в случае когда нагретая вода внезапно оказывается в глубоком вакууме. Расчеты проводились следующим образом. На подложку помещались несколько молекулярных слоев воды, затем регистрировалось их испарение при заданной температуре подложки и нулевом давлении в паровом пространстве (кривая 6 на рис. 3).

На рис. 3 видно, что кривые 5 и 6 практически совпадают. Это неожиданный результат, поскольку скорость испарения и степень шероховатости свободной поверхности воды, испаряющейся в вакуум, должны быть значительно больше, чем при степени насыщения  $S = 0,5$ . Поэтому были проведены расчеты при переменной степени насыщения. Результаты расчетов при  $T = 348$  К представлены на рис. 4.

На рис. 4 кривой 3 соответствует диапазон значений степени насыщения, в котором скорость массообмена на поверхности воды близка к нулю. Это означает, что свободная поверхность воды находится в равновесии с паром не только при  $S = 1$ , но и в некотором диапазоне значений  $S$ .

Объяснить существование диапазона  $S$ , в котором сохраняется равновесие, позволяет анализ кривой 2. Видно, что в диапазоне значений  $S$ , в котором выполняется условие равновесия, степень шероховатости поверхности воды минимальна и имеет значения, близкие к нулю. Постепенное уменьшение степени шероховатости при  $0,6 < S < 1,0$  происходит вследствие увеличения числа и размеров островков вакансий на поверхности воды. Однако ни один из этих островков не становится сверхкритическим, поэтому испарения

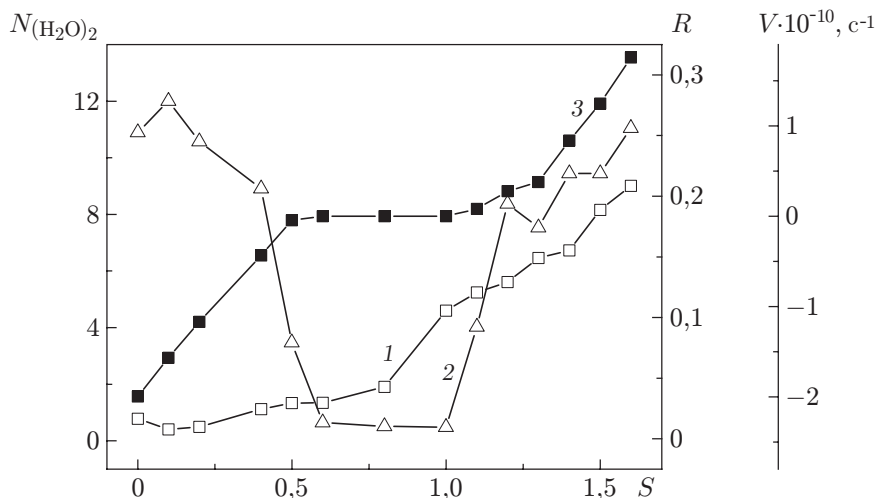


Рис. 4. Зависимости числа эмитированных кластеров (1), степени шероховатости (2) и скорости испарения (3) от степени насыщения при  $T = 348$  К

поверхностного слоя не происходит. Однако при  $S < 0,6$  степень шероховатости резко увеличивается, поскольку некоторые островки вакансий в верхнем молекулярном слое становятся сверхкритическими, что приводит к испарению поверхностного молекулярного слоя. Подобная ситуация имеет место на другой границе диапазона значений  $S$ , в котором сохраняется равновесие. При  $S > 1$  на поверхностном молекулярном слое воды начинают формироваться островки адсорбата. Однако только при  $S \approx 1,25$  эти островки становятся сверхкритическими и увеличиваются со временем, что и приводит к испарению поверхностного молекулярного слоя.

**Анализ результатов.** С учетом сказанного выше можно объяснить замеченное на рис. 3 существенное уменьшение числа эмитированных димеров воды при давлении водяного пара, меньшем лишь в два раза. Кривая 1 на рис. 4 показывает, что при степени насыщения  $S < 1,0$  имеет место резкое уменьшение скорости эмиссии димеров с поверхности воды. При этом на кривой 1 выделяются два участка с различными зависимостями эмиссии от степени насыщения. Участок кривой  $S = 0,1 \div 0,8$  можно аппроксимировать функцией  $Y = 0,1554 + 2,17901 X$ , участок кривой  $S = 1,0 \div 1,6$  аппроксимируется функцией  $Y = -2,81376 + 7,19905 X$ . Сравнение этих двух формул показывает, что скорость эмиссии, зависящая от степени насыщения, в области  $S = 1,0 \div 1,6$  в 3,3 раза больше, чем в области  $S = 0,1 \div 0,8$ . Это означает, что вероятность возникновения димеров молекул, которые могут быть эмитированы в паровую среду, при формировании островков адсорбата на верхнем молекулярном слое выше, чем при формировании островков вакансий. Линейный характер зависимости скорости эмиссии от степени насыщения на двух участках кривой 1 на рис. 4 свидетельствует о том, что поток молекул из паровой среды на поверхность играет важную роль в процессе эмиссии. Именно при наличии этого потока формируются островки адсорбата при  $S < 1$ .

В диапазоне  $S > 1$  механизм формирования наночастиц-кандидатов для эмиссии другой. Во-первых, при испарении поверхностного молекулярного слоя могут оставаться отдельные островки адсорбата размером несколько молекул. Некоторые из этих островков могут быть эмитированы в паровую среду. Однако поток молекул из паровой среды препятствует формированию островков вакансий, заполняя их, что приводит к уменьшению числа островков, пригодных для эмиссии. Во-вторых, часть потока молекул из паровой



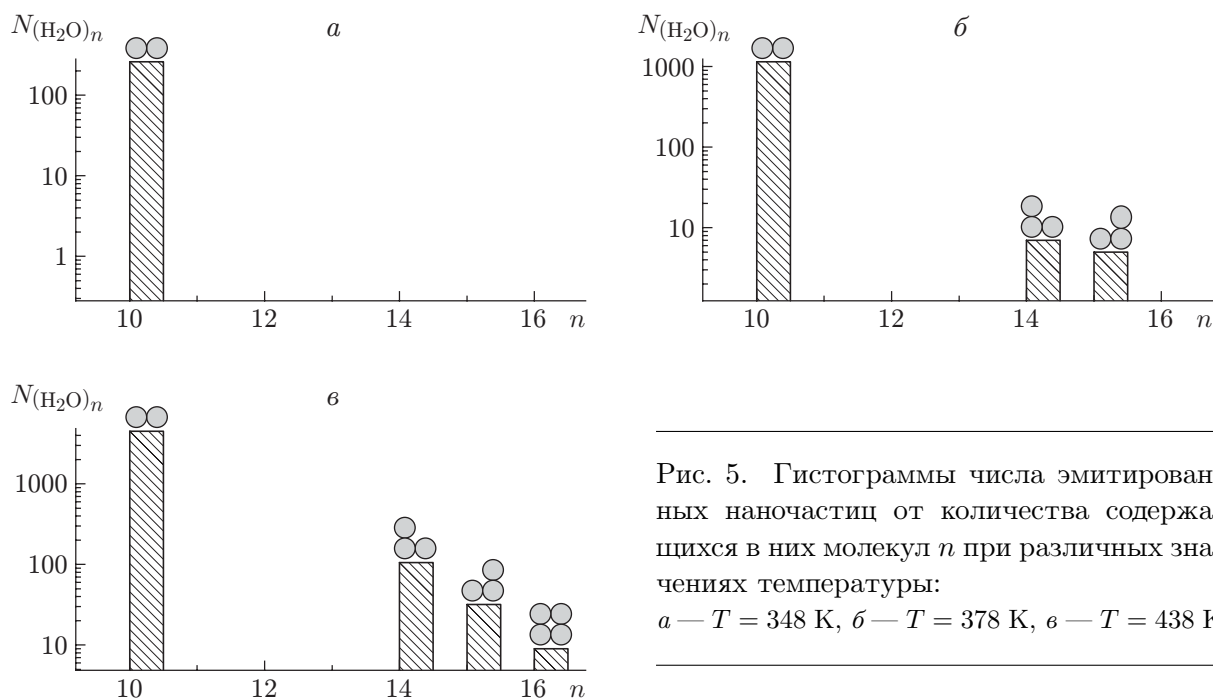


Рис. 5. Гистограммы числа эмитированных наночастиц от количества содержащихся в них молекул  $n$  при различных значениях температуры:  
*а* —  $T = 348$  К, *б* —  $T = 378$  К, *в* —  $T = 438$  К

среды поступает на еще не испарившиеся области поверхностного молекулярного слоя. Это может приводить к формированию островков адсорбата, пригодных для эмиссии, так же как и в области  $S < 1$ .

Точка  $S = 0$  на кривой *1* нарушает ее монотонность. По-видимому, отсутствие потока молекул из паровой среды исключает заполнение островков вакансий, что приводит к увеличению скорости формирования частиц-кандидатов для эмиссии путем испарения поверхностного слоя.

Представляет интерес исследование состава эмитированных частиц. На рис. 5 приведены гистограммы наночастиц, эмитированных со свободной поверхности воды, находящейся в равновесии с паром, при различных значениях температуры. Видно, что по мере повышения температуры со свободной поверхности воды эмитируют все более крупные наночастицы. При этом доля числа эмитированных частиц в общем числе десорбированных молекул увеличивается и при  $T = 438$  К составляет приблизительно 1 %. Результаты анализа гистограмм свидетельствуют об изменении состава равновесной паровой среды по мере приближения к критической температуре.

**Выводы.** Таким образом, показано, что после уточнения значений энергии связи численная модель процессов сорбции, нуклеации, конденсации и испарения, использовавшаяся ранее для исследования гетерогенных процессов на твердой подложке, становится пригодной для моделирования процессов на свободной поверхности жидкости. Применимость модели подтверждается тем, что вычисленное среднее координационное число для жидкой фазы воды составляет 4,956, т. е. близко к известной в литературе величине.

Показано, что в случае равновесия свободной поверхности воды с водяным паром диапазон значений степени насыщения, соответствующих стабильным островкам адсорбата и стабильным островкам вакансий, уменьшается по мере приближения к критической температуре.

Путем расчетов получена скорость эмиссии наночастиц молекул воды в паровую среду в следующих случаях: эмиссия со свободной поверхности воды в условиях ее равновесия

с паром; эмиссия со смачиваемой твердой поверхности в условиях равновесия воды и пара; эмиссия с адсорбата на смачиваемой твердой поверхности в условиях равновесия воды и пара; эмиссия с твердой поверхности в случае пленочного кипения; эмиссия со свободной поверхности воды в сосуде с твердыми смачиваемыми стенками ( $S = 0,5$ ); эмиссия со свободной поверхности воды, присутствующей в вакууме.

Выявлены условия возникновения эмиссии наночастиц. При значениях степени насыщения  $S > 1$  поток молекул из паровой среды формирует островки адсорбата размером несколько молекул, которые отрываются от поверхности под действием термических флуктуаций. При  $S < 1$  в результате испарения поверхностного молекулярного слоя формируются также островки, пригодные для эмиссии. Два механизма конкурируют, поскольку поток молекул из паровой среды препятствует испарению. В результате противодействия двух механизмов скорость эмиссии наночастиц в ненасыщенную паровую среду значительно меньше, чем в пересыщенную.

Показано, что при повышении температуры воды, находящейся в равновесии с паром, число эмитированных частиц увеличивается. Доля наночастиц в общем потоке десорбции достигает 1 %, и размер наночастиц увеличивается. Это свидетельствует об изменении состава паровой среды по мере приближения к критической температуре.

Изложенные результаты позволяют более полно исследовать быстропротекающие процессы, связанные с фазовыми переходами жидкость — пар. Подобные результаты не могут быть получены в эксперименте.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бочкарев А. А., Полякова В. И. Эмиссия димеров с подложки при вакуумном осаждении тонких пленок // ПМТФ. 2011. Т. 52, № 2. С. 103–113.
2. Бочкарев А. А., Полякова В. И. Эмиссия димеров  $Ag_2$  с подложки при вакуумном осаждении смеси паров серебра и воды // Теплофизика и аэромеханика. 2012. Т. 19, № 4. С. 483–496.
3. Бочкарев А. А. Процессы формирования микро- и нанодисперсных систем / А. А. Бочкарев, В. И. Полякова. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2010.
4. Perez D., V. Uberuaga P., Shim Y., et al. Accelerated molecular dynamics methods: introduction and recent developments // Annual Comput. Chem. 2009. V. 5, chap. 4. P. 81–98.
5. Бочкарев А. А., Полякова В. И. Нестационарность режимов формирования нанодисперсных композитов при вакуумном осаждении двухкомпонентного пара // ПМТФ. 2009. Т. 50, № 5. С. 95–106.
6. Бочкарев А. А., Полякова В. И. Стимулированная адсорбция и капиллярная конденсация // ПМТФ. 2011. Т. 52, № 1. С. 132–142.
7. Бочкарев А. А., Полякова В. И. Связь слоев сгущения Гиббса со скоростью массообмена при осаждении тонких пленок в присутствии неконденсирующейся примеси // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2011. Т. 45, № 9. С. 71–80.
8. Бочкарев А. А., Полякова В. И. Микрошероховатость поверхности жидкости // Докл. АН. 2009. Т. 425, № 5. С. 617–620.
9. Бочкарев А. А., Полякова В. И. Условия роста столбчатых и нитевидных кристаллов // Теплофизика и аэромеханика. 2009. Т. 16, № 1. С. 103–114.
10. Бочкарев А. А., Полякова В. И. Аномалии адсорбции на микрошероховатых поверхностях // Теорет. основы хим. технологии. 2012. Т. 46, № 3. С. 258–266.
11. Бочкарев А. А., Полякова В. И. Диффузионное взаимодействие ступеней роста при вакуумном осаждении // ПМТФ. 2012. Т. 53, № 4. С. 105–111.

12. **Бочкарев А. А., Полякова В. И.** Стабильность монослойных островков на плоской подложке в процессах вакуумного осаждения // ПМТФ. 2013. Т. 54, № 1. С. 94–104.
13. **Миссол В.** Поверхностная энергия раздела фаз в металлах. М.: Metallurgia, 1978.
14. **Бочкарев А. А., Полищук А. Н., Полякова В. И.** Генерация свободных ультрамалых частиц твердой поверхностью, граничащей с паром // Сиб. физ.-техн. журн. 1993. Вып. 2. С. 7–12.
15. **Бочкарев А. А., Авксентюк Б. П.** Влияние теплообмена на смачивание нагретых тел // Изв. СО АН СССР. Сер. техн. наук. 1985. № 16, вып. 3. С. 29–33.

*Поступила в редакцию 6/VIII 2013 г.,  
в окончательном варианте — 9/X 2013 г.*

---